

Japanese Laid-Open Patent Publication No.: Sho 50-36935

Date of publication of application: 7 April 1975

Claim

An electrode for an alkaline battery characterized by comprising a porous spongy material made of nickel and having a three-dimensionally interconnected structure and an active material retained therein.



特 許 願 (5)

昭和 48 年 8 月 2 日

特 許 庁 長 官 殿

1 発 明 の 名 称

アルカリ電池用電極

2 発 明 者

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内
氏 名 松 下 正 治

(ほか1名)

3 特 許 出 願 人

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
名 称 (582) 松下電器産業株式会社
代 表 者 松 下 正 治

4 代 理 人

〒 571
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内
氏 名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 男

(ほか1名)

(連絡先 電話(06)453-3111 特許部分室)

5 添 付 書 類 の 目 録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 通
(3) 委 任 状	1 通
(4) 願 書 副 本	1 通

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

アルカリ電池用電極

2. 特 許 請 求 の 範 囲

ニッケル金属よりなる三次元的に連続したスポンジ状多孔体に活物質を保持せしめたことを特徴とするアルカリ電池用電極。

3. 発 明 の 詳 細 を 説 明

本発明はアルカリ電池用電極に関するものである。活物質を保持せしめる基板として、三次元的に連続したスポンジ状ニッケル多孔体を用いることを特徴とする。

従来、アルカリ電池用電極の基板としてはニッケルを主体とする粉末焼結体を用いられている。これは焼結式電極と呼ばれて、他の電極に比べかなり優れた性能を有す。しかし、電極を動力源として用いる要求が最近高まり、またその他の用途においても一層の高率放電化、高エネルギー密度化、長寿命化の要求も強い。これに対応するため電極をさらに改良する必要がある。高性能でし

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50 - 36935

④ 公開日 昭 50. (1975) 4. 7

② 特願昭 48 - 89883

② 出願日 昭 48. (1973) 8. 9

審査請求 未請求 (全 3 頁)

庁内整理番号

7354 51

⑤ 日本分類

57 C22

⑤ Int. Cl²

H01M 4/70

かも低率な電極が要求されている。

粉末焼結用のニッケル粉末として、通常カルバニルニッケル粉末が用いられている。これは、この粉末の見掛け密度が約 0.6 ~ 2.0 と比較的小さく重量密度が有利なためである。しかし、この粉末を種々の条件で焼結しても、多孔度は最高のものであり、これ以上のものは機械的強度が弱く実用上問題がある。またニッケル粉末にカーボン粉末などの増孔剤を添加しても機械的強度を低下せず高多孔度にするのは困難である。

一方この種電極基板に活物質を充填する方法は種々あるが、一般的にはニッケルやガドリウム等の硫酸塩水溶液を含む後、電解、または水素気分解などの処理と反応により活物質化してきた。この充填を満すには必然的に基板は高多孔度でなければならず、また1回の充填作業によって充填される活物質重量は基板の多孔度によって大きく影響を受ける。たとえば多孔度 60% の基板を用いた場合には最初の充填作業によって希望量の約 20 ~ 30% が充填されるにすぎない。しかも

2回目以後は充填量が次第に減少し、通常この作業を6~15回行なってきた。

このように比較的従多孔隙の粉末焼結体を用いれば、活物質充填量に限界があるのみならず、作業性も悪く、しかも、含浸、分解、乾燥などの操作をくり返すことにより、基板の機械的強度は劣化する。

以上の問題点を解決するためには、基板は従多孔隙、たとえば90%以上で、しかも機械的強度、電気伝導度の優れたものが好ましい。

本発明は活物質充填用基板として、粉末や金属微細などを用いての焼結体のような境界がなく、三次元的に通脱したニッケル金属よりなるスポンジ状多孔体を用いるものである。

本発明によれば活物質が多量にしかも容易に充填でき、また機械的強度、電導度の優れた電極を製作することができる。

本発明に用いるスポンジ状ニッケル多孔体は、種々の物質を用いて種態により、または金属微細体の一方を溶解させるなどの方法により製造され

孔隙98% A, 94% B, 92% Cのものを持た、この多孔体の孔隙は10~100ミクロンであり、平均80ミクロンであった。これらをそれぞれ厚さ1mm、大きき5cm×5cmに切断し、基板として用いた。

この基板への活物質充填は次のようにして行なった。まず、硝酸ニッケルを約70℃に加熱し、その溶解物を上記基板中に含浸させ、冷却して固形化する。次にこれを濃度30%の苛性カリ水溶液中で100mA/cm²の電流密度にて陽分極させた。基板より、水素ガスが発生していることを確認した後、水洗、乾燥を行ない、電極の重量増加を調べた。この操作を3回くりかえし、活物質充填量を測定した。

こうして得た電極A~Cと、従来用いていた多孔隙92%の粉末焼結基板(カルバニルニッケル粉末の950°での焼結体)を用い、上述の条件と同様にして得た電極D、Eとにおいて、基板の多孔隙および活物質充填量を比較したところ下表の通りであった。

特開 昭50-36935(2)

る。これの特徴とするところは、第1に多孔隙が高く、しかも機械的強度が大きいことである。たとえば多孔隙90~98%の範囲内のものを容易に製造でき、またこれ以上の多孔隙のものも製造できる。第2の特徴としては多孔体に任意の厚さを持たせえること、および孔の大きさ、形状を自由に定めることができ、しかも孔は互いに三次元的に通脱しているの活物質を充填しやすいことなどである。第3の特徴としてはニッケル粉末焼結体に比べ、同一多孔隙のものについては電導度が高く、基板としては好都合である。その他の特徴としては粉末焼結体に比べ経済的であり、とくに多量生産の場合には、このスポンジ状多孔体は安価に製造できる利点を持つている。

以下、本発明の実施例を説明する。

金属ニッケルを1400~1500℃に加熱し融解または半融解状態とし、この中に細孔のノズルを挿入し、不活性ガスを吹込んでニッケルを泡立たせる。これを冷却すればスポンジ状の多孔体となる。温度、ガスの流量を調節することにより、多

	基 板	基板多孔隙(%)	3回充填後の充填量(F)	10回充填後の充填量(F)
A	スポンジ状多孔体	98	4.7	—
B	"	94	4.6	—
C	"	92	4.5	—
D	粉末焼結体	92	1.7	—
E	"	92	1.7	3.4

上記の表において、電極EはDにさらに7回の充填操作を行なったもので、合計1.0回くりかえして充填した。この表から明らかなように、粉末焼結体に比べ、スポンジ状多孔体のものは、わずか3回の充填において充填可能であり、しかも充填量が大きく2つた。

これらの電極をカドミウム電極(2AH以上放電可能)と組み合せ、ニッケル電極の放電容量を調べた。

第1図にその電極の概略断面図を示す。第1図において1は本発明によって製作したニッケル電極、2はその端子、3はカドミウム電極、4はその端子、5はポリプロピレン製の電槽、6はカセイカリ水

銅板30よりなる電解板である。アはポリ塩化ビニル製の多孔体からなるセパレータである。

充放電は100mA (3.4 mA/cm^2) の定電流で行ない、放電の120分の電圧値だけ充電を行ない、そのサイクル特性を調べた。第2図に30サイクル後の各電池の放電曲線、すなわち各ニッケル極の放電容量を示す。第3図より明らかのようにスポンジ状基板を用いたものA、B、Cは、従来の粉末焼結基板を用いたものD、Eに比べ明らかに放電容量が優れている。そして上記の表で明らかにように、ほぼ充満容量に比例した放電容量が得られている。

また、サイクル数を増加させた時点においても放電可能時間の減少は少なく、例えば1000サイクル後においても30サイクル時点と比べ約0.2~0.5時間だけ減少したにすぎない。これに比べ従来の粉末焼結体のものは0.4~0.6時間減少した。

以上のように基板にスポンジ状多孔体を用いることにより、従来の粉末焼結体を用いたものに比

べ、活物質の充てん工程が大巾に改良できる。

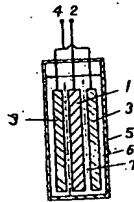
なお、カドミウム極の場合には硫酸カドミウムを用い、全く同様の効果を得た。この原因としては前にも示したように、スポンジ多孔体を基板として用いることにより、活物質を容易に、しかも多量に充填することができるところである。細孔は連続していることにより基板自体が高多孔質であること、および基板のニッケル多孔体は焼結体のように境界がなく、完全な一連の金属からできている点で強度が大きく、これらの点でスポンジ状基板が優れているためと考えられる。

4. 図面の簡単な説明

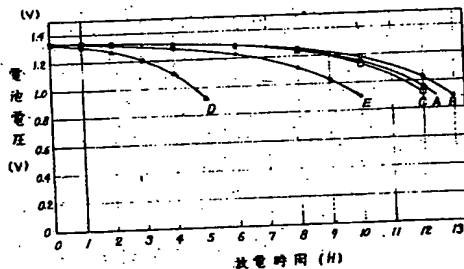
第1図は本発明の一実施例における電極を有するアルカリ電池の略図、第2図はその充放電特性を示す図である。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第1図



第2図



6 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内
氏 名 松 下 重 孝

(2) 代理人

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内
氏 名 (6153) 弁理士 栗 野 重 孝